

DIPF 1974-89258V

Page 2

Catalysts and supports for catalysts are spray-deposited on metal substrates (flat sheets, corrugated sheets, rods, tubes) which possess coeffs. of thermal expansion comparable to the catalyst or catalyst support to be deposited on them. Opt. the metal substrate is coated with several layers of materials having thermal expansion coeffs. Intermediate between the metal substrate and the catalyst or catalyst support, then coated over with the catalyst or catalyst support. In an example a 0.2mm thick corrugated (cross sectional area consists of 3 mm side equilateral triangles) Kovar sheet was flame-sprayed with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> covered with gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, then charged with appropriate amts. of Pt to give a catalytic converter for treating automobile exhausts.

Title Terms: CATALYST; SPRAY; DEPOSIT; METAL; SUBSTRATE; CATALYST; SUBSTRATE; COMPARE; THERMAL; EXPAND

Derwent Accession Number: 1974-89258V

Related Accession Number:

Derwent Class: H06

IPC (additional): B01D-053/36; B01J-035/02; B01J-037/02

END OF DOCUMENT

Copr. © West 2004 No Claim to Orig. U.S. Govt. Works



(2,000円) 特 許 願 (特許法第38条ただし書の規定による特許出願) (1)

昭和47年8月8日

特許庁長官殿

1. 発明の名称

シヨクバイ セイソウホウ  
触媒の製造方法

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数 2

3. 発明者

住所 兵庫県神戸市須磨区白川台2丁目42-12

氏名 ハセバ オサム (ほか1名)  
長谷 場 滋

4. 特許出願人

住所 兵庫県神戸市灘区脇浜町1丁目3番18号 特許片

名称 (119) 株式会社神戸製鋼所 8.9

代表者 井上 義海

5. 代理人

住所 大阪府大阪市東区本町2-10 本町ビル内

電話大阪 (06) 262-5521

氏名 井理士 (6214) 青 山 稔 (ほか1名)

47 079318

明 細 書

1. 発明の名称

触媒の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 単体金属或いは合金からなり平板、波状板、棒または管等の形状を有し、触媒物質または触媒担体物質の熱膨張率と略等しい適宜の表面粗度を持つ母材の表面に、触媒物質または触媒担体物質を溶射して被覆することを特徴とする触媒系または触媒担体の製造法。

(2) 単体金属或いは合金からなり平板、波状板、棒または管等の形状を有し、かつ、適宜の表面粗度を持つ母材の表面に、該母材と触媒物質または触媒担体物質との間の熱膨張率を持つ適宜の物質を順次溶射積層して各溶射層の熱膨張率を前記母材の熱膨張率から触媒物質または触媒担体物質の熱膨張率に段階的に近似させ、該溶射層表面に触媒物質または触媒担体物質を被覆することを特徴とする触媒系または触媒担体の製造法。

3. 発明の詳細な説明

①9 日本国特許庁

## 公開特許公報

⑪特開昭 49-36594

⑬公開日 昭49.(1974) 4. 4

⑭特願昭 47-79318

⑯出願日 昭47(1972) 8. 8

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号

⑮日本分類

65/2 4A

65/2 4A

13(9)G01

13(9)G02

本発明は、触媒系または触媒担体の製造法に関するもので、更に詳細には、単体金属または合金を材質とする平板、波状板、棒または管等の表面上に溶射法により、触媒物質または触媒担体物質の被膜を形成させた系を積層、または一定間隔をおいて反応器中に充填し、接触反応を行なう為の触媒系または触媒担体を製造する方法である。

本発明は、金属類の持つ、良好な熱伝導性を利用して、金属の表面上に触媒物質を被覆した系を、触媒兼熱交換フィンとして使用することによって大きな熱の発生または吸収を伴う反応の反応層内の温度制御または反応熱の利用に用いることができるものである。従つて、金属表面上に形成された触媒皮膜上で生起する反応に伴つて発生した熱は下地金属中を熱伝導により移動し、積層一体化された触媒層中に均一に散逸する。このような理由により、触媒層内の温度分布は従来広く使用されている触媒粒子を充填した触媒層と比較して飛躍的に改善されるものである。また、発熱反応において問題となることが多い触媒層内のホット

スポットの発生およびこれに伴う過熱による触媒の半融を防ぐのに非常に有効である。

さらに一方において、本発明は、反応を起すに必要な温度に触媒層内の温度を上昇させる時に、金属フィン上に直接、被膜として形成された触媒への熱伝導率が速になることは明らかである。本発明において、触媒系の芯となるべき金属の形状は、平板、更に望ましいのは、単位充填体積当りの反応流体との接触面積の大きい波状板が良く、この波形は、三角波、台形波、矩形波、正弦波等種々の形のものが用いることができ、これらの何れの形のものでも良い。この他に、棒または管でも良く、また、これらの組合せでも良い。このような形状の金属に溶射法により触媒物質または触媒担体物質を被覆し、更に必要な場合は、その触媒担体物質の上により比表面積の大きい触媒担体を従来法により被覆し、更に必要な場合には触媒物質をその担体上に従来法により担持させて触媒系を形成させるものである。このようにして得られた触媒系を積層しながら、または、一定の間隔

を保ちながら金属の反応器中に充填し、望ましくは、この反応器壁に触媒系の芯として存在する金属系を溶接固定するとよい。このようにした場合には、触媒系と反応管は一体化し、前記のような熱交換器システムには好都合である<sup>と</sup>とは勿論のことである。また、例えば自動車排気ガス中の有害成分の除去用触媒として本発明の製造法による触媒系を用いる場合に、このように反応器に触媒系を溶接しておくことは、振動等に対する対策として優れているといえる。他に、触媒の劣化により触媒系を交換する必要がある時には、これら触媒系を溶接した反応管を別の容器中に充填しても良い。

本発明は、上述したような目的、構成であり、優れた作用および効果を奏するもので、従来技術の欠点または問題点を解消したものであつて、即ち、(1)単体金属或いは合金からなり平板、波状板、棒または管等の形状を有し、触媒物質または触媒担体物質の熱膨脹率と略等しい適宜の表面粗度を持つ母材の表面に、触媒物質または触媒担体物

質を溶射して被覆することを特徴とする触媒系または触媒担体の製造法(2)単体金属或いは合金からなり平板、波状板、棒または管等の形状を有し、かつ、適宜の表面粗度を持つ母材の表面に、該母材と触媒物質または触媒担体物質との間の熱膨脹率を持つ適宜の物質を順次溶射積層して、各溶射層の熱膨脹率を前記母材の熱膨脹率から触媒物質または触媒担体物質の熱膨脹率に段階的に近似させ、そして、該積層表面に触媒物質または触媒担体を被覆することを特徴とする触媒系または触媒担体の製造法である。

次に本発明を具体的に説明する。

本発明による、溶射法により製造される触媒系は、従来のものに比して金属母材と触媒あるいは触媒担体とが強固に密着されるが、ただ、母材である被溶射材金属の熱膨脹率と、溶射される触媒物質との熱膨脹率の差を考慮する必要がある。即ち、温度上昇により、母材と溶射材(触媒物質)の熱膨脹率が異なる場合、溶射材である触媒または触媒担体が母材から剝離することは避け難いも

のである。この現象を防ぐためには、母材の金属には溶射される触媒物質または触媒担体物質と略同一の熱膨脹率を有する合金を選択するのが望ましい。例えば、触媒担体として、良く知られている $Al_2O_3$ やその他の多くの金属酸化物は熱膨脹率が $7 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-5} \text{deg}^{-1}$ 程度であり、次に示す合金類は、これらと略同程度の熱膨脹率を有するものである。即ち、42 Ni-Fe、46 Ni-Fe、52 Ni-Fe等を代表とするNi-Fe合金、および28 Cr-Fe、45 Ni-6Cr-Fe合金、Sylvania No.4.と呼ばれるNi 41~42 Cr 5~6 Fe Balanceの合金、Kovar AといわれるNi 28~29 Co 17~19 Fe Balanceの合金、Fernico IIと呼ばれるNi 31 Co 15 Fe Balanceの合金等が適しているものである。この他に、純鉄は $1.3 \times 10^{-5} \text{deg}^{-1}$ 程度の熱膨脹率を有しNiO等の触媒物質の被覆母材として適している。

また、母材の熱膨脹率と、最終的に触媒または触媒担体として働く溶射物質との熱膨脹率の差が

ある程度大きい場合には、母材と最終被覆材の中間の熱膨脹率を持つ物質または混合物を積層して数種類溶射し、溶射層の熱膨脹率を段階的に最終触媒物質または触媒担体物質に近似させるのは極めて望ましいことである。

さらに、この触媒系を製造するに当り、金属表面を粗面とすることは、触媒または触媒担体と金属母材との密着度を増す上に甚だ重要なことである。金属母材の表面を粗大化するためには、サンドブラスト法、ショットブラスト法、化学的エッチング法およびダルロール圧延法等が有効である。これらの方法のうち、サンドブラスト法やショットブラスト法では、金属母材の厚さが薄い場合や、その形状からみて困難を併う場合があり、エッチング法やダルロール圧延法より適用範囲が狭いのである。化学的エッチング法は先づ金属母材を望む形に加工してから粗大化できることは有利であり、エッチング液については処理すべき金属母材の種類によつても考慮すべきで、エッチング液は従来法により調整し、また電解エッチングでもよ

い。また、ダルロール圧延法は、希望する分布状態で希望の深さに粗面を得ることができるのは優利である。

このようにして金属母材表面に施す粗度は被覆すべき触媒物質または触媒担体物質の性質により、必要な粗度が異なるが、約 $1\mu\sim 10\mu$ の範囲の粗面とするのが適当である。このようにして得られた金属母材フィン上に溶射法により触媒物質または触媒担体物質を被膜として形成させることにより密着度の点で非常にすぐれた触媒又は触媒担体となる。また、溶射法は、酸素-アセチレン炎を加熱用として使用する方法、プラズマ炎の何れの方法でも良い。また、原料の触媒物質は、粉体または塊状に固められた原料を先端から溶融していく方法でも良い。

次に本発明の実施例を説明する。

#### 実施例

0.2 mm厚および0.1 mm厚のKovar合金板を第1図のように矩形波または三角波に折り曲げた系、および平板について触媒化処理を行なつた。これ

らの合金板の表面を $1\sim 2\mu$ の粗度にエッチングし、 $Al_2O_3$ 粉末を溶射した。溶射層は0.1~0.2 mmである。溶射方法は、酸素-アセチレン炎による $Al_2O_3$ 粉末の溶射である。この場合に、三角波の形が矩形波の形よりも優れているのは、幾何学的構造からも明らかである。即ち、矩形波の形では、溶射炎が被溶射面となす角度が $180^\circ$  近くなる部分が生じるから、被溶射面への触媒の被覆膜の密着度が悪くなるからである。結局、波形は、三角波、台形波、正弦波などが良い結果を示すものである。

次に本発明の応用例について説明する。

#### (1)自動車排気ガス中の有害成分除去用触媒。

0.1 mmまたは0.2 mmのKovar板より、斜辺の長さ3 mmの正三角形波の波状板を製造し、これと共に平板に対して $Al_2O_3$ 粉末を溶射した。溶射層の厚さは0.1~0.2 mmである。この波状板および平板の大きさは、幅80 mm、長さ150 mmの長方形である。この $Al_2O_3$ 粉末を溶射した担体に、BET比表面積の大きな $\gamma-Al_2O_3$ 粉を被覆して比表面積

の改良を図つた。この $\gamma-Al_2O_3$ 粉を被覆した担体に更に従来法により白金を適量担持させた系を第2図に示すように積層して自動車排気ガス中のCO、炭化水素類、 $H_2$ の除去用触媒とした。このように積層した触媒は容器中に第2図のように充填し、更に望ましいのは触媒となる板の端を容器壁に適宜の手段で密着保持させるのが良い。

自動車排気ガス中の有害成分として、CO、炭化水素類の外に、NOが存在する。NOを主とする酸化窒素類を、排気ガス中に共存する還元性ガス、即ち、CO、 $H_2$ 、炭化水素類の一部等で還元させる反応は、COや炭化水素類の酸化反応に比較して、高い温度を必要とする。酸化窒素類をも同時に自動車の排気ガス中から除去する場合は、特に、熱伝導率の大きい熱交換体でもある触媒担体が有利である。即ち、NOの還元反応に要する温度に、還元反応触媒層の温度を保持するために、CO、 $H_2$ 、炭化水素類の燃焼熱を効率よく利用することができる。このNO還元と $H_2$ 、CO、炭化水素類の酸化の両方の反応を同時に行なわせる

触媒システムについて説明すると、Pt およびPd は、CO、H<sub>2</sub>、炭化水素類の酸化反応に有効であるばかりでなく、NO の還元反応にも有利である。排気ガス中に、酸素源として空気を混入して、Pt またはPd の触媒層を通過させれば、排気ガス中の炭化水素類、CO、H<sub>2</sub> はこの混入した空気中の酸素と反応して燃焼反応を起す。この酸素源としての空気が排気ガス中に混入されない場合は、排気ガス中のNO とCO、H<sub>2</sub>、炭化水素類との還元反応が起る。従つて、Pt 担持、またはPd 担持の触媒集合体層の途中より、二次空気を導入すると、この空気導入場所の前方の触媒層は還元反応槽として作用する。この場合、排気ガス自体の温度が低い温度であつても、酸化反応を起すのに必要な最低限の温度を保持させておけば、酸化反応によつて発生する燃焼熱が触媒体の芯の金属を熱伝導により還元層にまで伝達され、還元反応を起すのに必要な温度に達せさせることが可能である。この事により酸化反応層の過熱を回避することが可能である。

酸化バナジウムを溶融アルミナヤシリコンカーバイドのような低比表面積の担体に担持させた触媒により非常に短い接触時間で反応させる。この反応は、非常に大きな発熱を伴う反応であり、この触媒層内の温度制御に本発明の触媒担体が極めて有効である。これは上述の例にも示したように波状のKovar合金に対して、アルミナを溶射し、これを常法により五酸化バナジウムを担持させるのである。

以上、本発明について詳細に説明したように、本発明による触媒は極めて優れた作用および効果を有していることは明らかである。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図、第2図は本発明の1実施例を示す簡略図および第3図は本発明の応用例の簡略斜視図である。

(1)～酸化層、(2)～還元層、(3)～二次空気、(4)～排気ガス。

特許出願人 株式会社 神戸製鋼所  
代理人 弁理士 青山 傑 外1名

酸化窒素類還元用触媒としては、Pt またはPd を活性アルミナに担持させた触媒の他に、銅酸化物、ニッケル酸化物の混合物等が有効である。従つて、金属フィンを共通にして、前半をCu-Ni酸化物触媒、後半をPt 担持アルミナ触媒とすることが可能である。これは、芯金属フィンの前半に銅酸化物とニッケル酸化物の混合粉末を溶射し、後半にはアルミナを溶射するのである。このようにして得られた触媒系を第2図のように積層し、第3図に示すように、酸化層(1)、還元層(2)、二次空気(3)および排気ガス(4)を導入するような構造とし、銅酸化物-ニッケル酸化物の混合溶射層とアルミナ層との間に二次空気を導入すると、CO、H<sub>2</sub>、炭化水素、NO 転化を同時に行うことのできる触媒層として充分に使用することができるものである。

(2)無水フタル酸、無水マレイン酸製造用触媒。

ナフタレンの酸化またはキシレンの酸化による無水フタル酸製造およびベンゼンの酸化による無水マレイン酸製造の夫々のプロセスは、通常、五

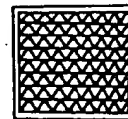
第1図



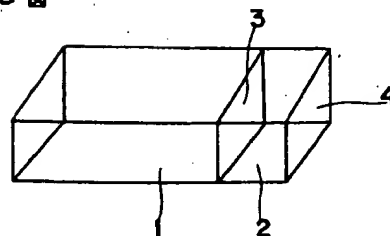
(D)



第2図



第3図



6. 添附書類の目録

(1) 明 細 書	1 通
(2) 図 面	1 通
(3) 委 任 状	1 通
(4) 願 書 副 本	1 通

7. 前記以外の発明者および代理人

(1) 発明者

住所 <sup>コウベ シナダクシハラアサウシコヤマ</sup> 兵庫県神戸市灘区篠原字牛小家山 1014 番地  
氏名 <sup>ヨコ タ シズ オ</sup> 横 田 静 夫

(2) 代理人

〒 541  
住所 大阪府大阪市東区本町2-10 本町ビル内  
電 話 大阪 (06) 262-5521  
氏名 弁理士 (6937) 丸 木 良 久